

POROUS MATERIAL AND ITS MAKING METHOD

Publication number: JP2002080216
Publication date: 2002-03-19
Inventor: GOTO YASUTOMO; FUKUSHIMA YOSHIKI; OGATA SHINICHI; SUGI YOSHIHIRO; KUBOTA YOSHIHIRO; IMADA YASUKI
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
- international: B01J20/10; B01J20/30; C01B33/12; B01J20/10; B01J20/30; C01B33/00; (IPC1-7): C01B33/12; B01J20/10; B01J20/30
- European:
Application number: JP20000273368 20000908
Priority number(s): JP20000273368 20000908

Report a data error here

Abstract of JP2002080216

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous material capable of increasing selectivity and adsorption separation rate when used for an adsorbent or a separating material and its making method. **SOLUTION:** The porous material has a mesopore of which the central pore diameter is 1-10 nm and a macropore of which the pore diameter is 0.05-0.5 μ m. The ratio of the whole volume of the pore which has a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter to the whole pore volume of the porous material is 60-98% based on the measurement by nitrogen adsorbing method. The ratio of the whole macropore volume of the whole pore volume of the porous material is 20-50% based on the measurement by pressurized mercury method.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list

1 family member for: **JP2002080216**

Derived from 1 application

[Back to JP2002080](#)

1 POROUS MATERIAL AND ITS MAKING METHOD

Inventor: GOTO YASUTOMO; FUKUSHIMA

Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV

YOSHIKAKI; (+4)

EC:

IPC: *B01J20/10; B01J20/30; C01B33/12* (+6)

Publication info: **JP2002080216 A** - 2002-03-19

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80216

(P2002-80216A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	Z 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/10		B 0 1 J 20/10	A 4 G 0 7 2
20/30		20/30	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-273368 (P2000-273368)

(22) 出願日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(出願人による申告) 国の委託研究成果に係る特許出願
(平成11年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構委
託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける
もの)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 後藤 康友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福岡 亨彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸着材や分離材として用いた場合に、吸着・
分離の選択性および速度を高くすることが可能な多孔体
を提供すること。また、吸着材や分離材として用いた場
合に、吸着・分離の選択性および速度を高くすることが
可能な多孔体を製造可能な製造方法を提供すること。

【解決手段】 中心細孔直径が1~10nmのメソ細孔
と、細孔直径が0.05~0.5μmのマクロ細孔とを
有する多孔体であって、前記多孔体の全細孔容積に占め
る、前記中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有す
る細孔の全容積の割合が、窒素吸着法に基いて60~9
8%であり、前記多孔体の全細孔容積に占める前記マク
ロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20~5
0%であることを特徴とする多孔体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心細孔直径が1~10nmのメソ細孔と、細孔直径が0.05~0.5μmのマクロ細孔とを有する多孔体であって、

前記多孔体の全細孔容積に占める、前記中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合が、窒素吸着法に基いて60~98%であり、前記多孔体の全細孔容積に占める前記マクロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20~50%であることを特徴とする多孔体。

【請求項2】 前記多孔体は針状物質の集合体であり、隣接する該針状物質に仕切られることにより前記マクロ細孔が形成されており、さらに、前記メソ細孔は該針状物質に形成されていることを特徴とする請求項1記載の多孔体。

【請求項3】 塩基性物質の濃度が0.01~5mol/lである塩基性水溶液にマクロ細孔を有する多孔体を添加し多孔体含有溶液を得る工程と、前記多孔体含有溶液に界面活性剤を添加し、前記マクロ細孔を有する多孔体と前記界面活性剤との複合体を含む溶液を得る工程と、

前記複合体を含む溶液を40℃以上で加熱し、前記マクロ細孔を有する多孔体にメソ細孔を形成せしめる工程と、を含むことを特徴とする多孔体の製造方法。

【請求項4】 前記マクロ細孔を有する多孔体は、該多孔体の全細孔容積に占める、細孔直径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20~50%である多孔体であることを特徴とする請求項3記載の多孔体の製造方法。

【請求項5】 前記マクロ細孔を有する多孔体は、繊維状カルシウムシリケート結晶からカルシウムを除去して得られる多孔体であることを特徴とする請求項3または4記載の多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔体およびその製造方法に関し、より詳しくは、メソ細孔およびマクロ細孔を有する多孔体、並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】直径2~50nmのメソ細孔が非常に規則的に配列したシリカ系の多孔体が、特定のシリカ原料と界面活性剤から得られることが見だされて以来（例えば、C.T. Kresge et al., Nature, vol.359, p710, 1992、S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680, 1993等参照）、細孔のサイズの均一性に優れた多孔体の研究が積極的に行われている。

【0003】それによって、サイズの異なる細孔が共存する多孔体の研究も進められている。例えば、特開平11-128744号公報には、細孔径が40~200Åのメソ細孔と0.1~5μmのマクロ細孔を有するγ-

アルミナを主成分とする多孔体が開示されており、特開平9-295811号公報には、細孔径が0.35~2nmのミクロ細孔と、2~50nmのメソ細孔と、50nm~1000μmのマクロ細孔とがフラクタル規則に従って分布している多孔体が開示されている。また、特開平7-187846号公報には、ミクロ細孔、メソ細孔およびマクロ細孔を特定の割合有する網状多孔体が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に開示された多孔体は、例えば、吸着材や分離材として用いた場合に、選択吸着性や選択分離性が十分でなく、吸着・分離の速度も遅いという問題があった。

【0005】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、吸着材や分離材として用いた場合に、吸着・分離の選択性および速度を高くすることが可能な多孔体および該多孔体を製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、上記従来技術の問題点は、以下に示すように細孔径の不均一性に起因するものであることを見出した。すなわち、特開平11-128744号公報に開示されたγ-アルミナ系の多孔体においては、その製造方法から明らかにメソ細孔およびマクロ細孔の細孔径の均一性に劣るものであった。また、特開平9-295811号公報に開示された多孔体は、吸着等線図（当該公報における図15）に示されているように相対圧が0.20~0.80の範囲において曲線に立ち上がり部分がなく、メソ細孔の細孔径の均一性に劣るものであった。さらに、特開平7-187846号公報に開示された網状多孔体は、細孔径と積算細孔容積との関係図（当該公報における図1）に示されているように、200Å（20nm）以下の領域では曲線の立ち上がりが見られず、このような範囲の径を有した細孔の均一性に劣るものであった。

【0007】本発明者らは上記の知見に基づいてさらに研究を進めた結果、特定サイズのメソ細孔の均一性が高く、且つ、特定サイズのマクロ細孔の容積率がある一定の範囲内にある多孔体を用いることによって、上記目的が達成可能であることを見出した。また、マクロ細孔を有する多孔体を特定の濃度の塩基性水溶液に添加し、これに界面活性剤を加えた後、加熱することにより上記特性を有する多孔体を製造可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明の多孔体は、中心細孔直径が1~10nmのメソ細孔と、細孔直径が0.05~0.5μmのマクロ細孔とを有する多孔体であって、前記多孔体の全細孔容積に占める、前記中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合が、

窒素吸着法に基いて60~98%であり、前記多孔体の全細孔容積に占める前記マクロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20~50%であることを特徴とする。

【0009】本発明の多孔体は、上記のように、中心細孔直径1~10nmのメソ細孔を有しているために多くの低分子化合物の包接に適しており、また、細孔径の均一性が優れているために、例えば、吸着材や分離材として用いた場合に優れた選択吸着性や選択分離性を発揮する。さらに、全細孔容積に占める、細孔直径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積の割合が上記の範囲であるために、吸着や分離の対象となる物質が多孔体内で迅速に拡散し、吸着・分離の速度が向上する。すなわち、特定量含まれるマクロ細孔により多孔体内部に迅速に吸着・分離の対象物が拡散し、拡散した対象物が高い選択性でメソ細孔に取り込まれる。

【0010】本発明においては、前記多孔体は針状物質の集合体であり、隣接する該針状物質に仕切られることにより前記マクロ細孔が形成されており、さらに、前記メソ細孔は該針状物質に形成されていることが好ましい。多孔体がこのような構造を有している場合は、吸着・分離の選択性や速度がより優れるようになる傾向にある。

【0011】本発明の多孔体の製造方法は、(1)塩基性物質の濃度が0.01~5mol/Lである塩基性水溶液にマクロ細孔を有する多孔体/添加した多孔体含有溶液を得る工程と、(2)前記多孔体含有溶液に界面活性剤を添加し、前記マクロ細孔を有する多孔体と前記界面活性剤との複合体を含む溶液を得る工程と、(3)前記複合体を含む溶液を40℃以上で加熱し、前記マクロ細孔を有する多孔体にメソ細孔を形成せしめる工程を含むこととを特徴とする。上記の工程を含む多孔体の製造方法により、前記本発明の多孔体を得ることができる。

【0012】本発明の多孔体の製造方法においては、前記マクロ細孔を有する多孔体は、該多孔体の全細孔容積に占める、細孔直径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20~50%である多孔体であることが好ましい。本発明の製造方法によれば、原料である多孔体のマクロ細孔を維持しつつ該多孔体にメソ細孔を形成することが可能であるため、細孔直径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積の割合が上記のような範囲である多孔体を原料として用いることにより、本発明の多孔体の製造がより容易となり、また、この結果得られる多孔体の吸着・分離の選択性や速度がより向上する傾向にある。

【0013】本発明の多孔体の製造方法においては、前記マクロ細孔を有する多孔体は、繊維状カルシウムシレート結晶からカルシウムを除去して得られる多孔体であることが好ましい。原料である多孔体として上記のような種類のものを用いることにより、最終的に得られる

多孔体を針状物質の集合体とすることができる。また、この場合において、隣接する針状物質で仕切られる部分をマクロ細孔とすることができ、針状物質にメソ細孔を形成することが可能となる。したがって、吸着・分離の選択性や速度がより優れた多孔体を得ることが可能になる。

【0014】

【発明の実施の形態】先ず、本発明の多孔体について説明する。本発明の多孔体は、中心細孔直径が1~10nmのメソ細孔と、細孔直径が0.05~0.5μmのマクロ細孔とを有する多孔体であって、前記多孔体の全細孔容積に占める、前記中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合が、窒素吸着法に基いて60~98%であり、前記多孔体の全細孔容積に占める前記マクロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20~50%であることを特徴とするものである。

【0015】本発明においてメソ細孔の中心細孔直径とは、以下に述べるような操作(窒素吸着法)により求められる細孔直径をいう。すなわち、多孔体を液体窒素温度(-196℃)に冷却して窒素ガスを導入し、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットして吸着等温線を得る。この吸着等温線から、BJH法を用いることにより、細孔容積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)(細孔分布曲線)を求める。中心細孔直径とはこの細孔径分布曲線の最大ピークにおける細孔直径である。

【0016】本発明の多孔体は、上記の方法に基いて測定した中心細孔直径が1~10nmであるメソ細孔を有している。中心細孔直径が1nm未満である場合は、多孔体を吸着材や分離材に用いたときに、吸着や分離の対象となる物質が非常に分子サイズの小さいものに限定されるため、用途が非常に制限されてしまう。一方、中心細孔直径が10nmを超える場合は、多孔体を吸着材や分離材に用いた場合に、吸着や分離の対象となる多くの低分子化合物の分子サイズに比較して細孔径が大きくなりすぎ、吸着・分離の効率が低下してしまう。すなわち、本発明においては中心細孔直径が1~10nmのメソ細孔を有することにより、多孔体は多くの低分子化合物の吸着や分離に適するようになる。

【0017】本発明においては、多孔体の全細孔容積に占める、上記中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合は、上記の窒素吸着法に基いて60~98%である。ここで、中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合が60~98%であるとは、例えば、上記の窒素吸着法により求めた中心細孔直径が3.00nmである場合、この3.00nmの±40%の範囲内、すなわち1.80~4.20nmの範囲にある細孔の容積の合計が、全細孔容積の60~98%を占めていることを意味する。した

が、窒素吸着法に基づく本発明の多孔体の細孔径分布曲線は、細孔径1~10nmを中心として鋭いピークを持った曲線となり、細孔径の分布が非常に狭いものとなる。

【0018】中心細孔径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合が全細孔容積の60%未満である場合は、細孔径の均一性が劣るため、例えば、多孔体を吸着材や分離材として用いた場合における、吸着・分離の選択性が低下する。一方、この割合が98%を超える場合は、マクロ細孔の容積が不十分となる。本発明においては、多孔体の全細孔容積に占める、上記中心細孔径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合は70~98%であることが好ましく、80~98%であることがより好ましい。

【0019】本発明の多孔体は、上記のようなメソ細孔を有するとともに細孔径0.05~0.5μmのマクロ細孔を有するものであり、多孔体の全細孔容積に占める該マクロ細孔の全容積の割合は、水銀圧入法に基いて20~50%である。

【0020】ここで、水銀圧入法に基づくマクロ細孔の全容積の割合とは、以下のようにして求められるものをいう。すなわち、室温で多孔体を水銀に浸漬し、細孔に導入する水銀の圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する水銀の吸着量から細孔径と積算細孔容積の関係をプロットする。多孔体の全細孔容積はこのプロットにおける積算細孔直径の最大値であり、細孔径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積は、このプロットにおける細孔径0.05μmの積算細孔容積と細孔径0.5μmの積算細孔容積との差であるから、後者を前者で除して100倍することにより、細孔径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積の割合を求めることができる。

【0021】細孔径0.05~0.5μmのマクロ細孔の全容積の割合が20%未満である場合は、本発明の多孔体を吸着材や分離材として用いた場合、吸着や分離の対象となる物質が多孔体内で拡散する速度が低下し、吸着・分離の性能が劣るようになる。一方、上記割合が50%を超える場合は、メソ細孔の容積率が相対的に低くなり、吸着・分離の選択性が不十分となる。

【0022】なお、水銀圧入法に基いて本発明の多孔体におけるマクロ細孔の細孔径分布曲線を求めることが可能であり、その細孔径分布曲線の最大ピークにおける細孔径を本発明の多孔体のマクロ細孔の中心細孔径とすることができる。ただし、中心細孔径を求めるにあたり、細孔以外（例えば、隣り合う細孔間の空隙）に水銀が圧入されたことに基くピークは除外する必要がある。このようにして求められる本発明の多孔体におけるマクロ細孔の中心細孔径は、0.05~0.5μmが好ましく、0.1~0.3μmがより好ましい。

【0023】上記のように、本発明においては細孔がメソ細孔である場合とマクロ細孔である場合で細孔径やそ

の分布を求める方法が異なる。これは、メソ細孔とマクロ細孔の両方を同一の手法により評価することが困難であることによる。すなわち、メソ細孔の場合に適用される窒素吸着法ではマクロ細孔の細孔径やその分布を正確に求めることが困難であり、逆に、マクロ細孔の場合に適用される水銀圧入法ではメソ細孔の細孔径やその分布を正確に求めることが困難であることによる。また、これらの方法は細孔に導入する物質の性質が大きく異なることから、窒素吸着法で求めたメソ細孔の全容積の割合(%)と、水銀圧入法で求めたマクロ細孔の全容積の割合(%)との和が100%を超えることもありうる。

【0024】本発明の多孔体は上記のようなメソ細孔とマクロ細孔を有するものであればよく、その構成元素は特に制限されない。多孔体の構成元素としては、例えば、ケイ素酸化物、ケイ素複酸化物、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化タングステン等の酸化物を挙げることができる。ケイ素複酸化物としては、ケイ素とアルミニウムとの複酸化物、ケイ素とマグネシウムとの複酸化物を挙げることができる。本発明においては、多孔体の構成元素はケイ素酸化物またはケイ素複酸化物であることが好ましい。

【0025】本発明の多孔体の形状は特に制限されないが、粒子状であることが好ましく、また、針状物質の集合体であることが好ましい。多孔体が針状物質の集合体である場合は、隣接する針状物質に仕切られることによりマクロ細孔が形成され、メソ細孔は針状物質に形成されていることが好ましい。多孔体が粒子状である場合は、その粒径は0.1~10μmであることが好ましい。また、針状物質の形状は特に制限されないが、長径が1~10μm程度、短径が0.05~1μm程度の針状物質であることが好ましい。この針状物質は、上記例示したような構成元素からなるものが好ましく、繊維状カルシウムシリケートから、酸処理等によりカルシウムを除去して得られるシリケート（ケイ素酸化物）であることがより好ましい。

【0026】次に、本発明の多孔体の製造方法について説明する。本発明の多孔体の製造方法は、塩基性物質の濃度が0.01~5mol/Lである塩基性水溶液にマクロ細孔を有する多孔体を追加し多孔体含有溶液を得る工程（以下、場合により第1の工程と呼ぶ）と、前記多孔体含有溶液に界面活性剤を追加し、前記マクロ細孔を有する多孔体と前記界面活性剤との複合体を含む溶液を得る工程（以下、場合により第2の工程と呼ぶ）と、前記複合体を含む溶液を40℃以上で加熱し、前記マクロ細孔を有する多孔体にメソ細孔を形成せしめる工程（以下、場合により第3の工程と呼ぶ）と、を含むものである。この製造方法により、上述した本発明の多孔体を製造することが可能となる。

【0027】第1の工程において、塩基性水溶液にマクロ細孔を有する多孔体を追加し多孔体含有溶液を得る。

塩基性物質の濃度が $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$ である塩基性水溶液は非常に塩基性の高い水溶液であり、通常12以上のpHを示す。このような高塩基性水溶液にマクロ細孔を有する多孔体を添加することにより、多孔体の構成成分の化学結合の一部が切断される。このとき、切断される化学結合は一部であるためマクロ細孔は維持される。例えば、マクロ細孔を有する多孔体としてケイ素酸化物からなる多孔体を用いた場合は、 —Si—O—Si— 結合の一部が切断される。このように、化学結合の一部が切断されることにより、マクロ細孔を有する多孔体にメソ細孔を形成することが可能となる。塩基性物質の濃度が 0.01 mol/L 未満である場合は、化学結合の切断が生じないためメソ細孔が形成されない。一方、塩基性物質の濃度が 5 mol/L を超す場合は、化学結合の切断が過剰に進みマクロ細孔が消失してしまう。したがって、塩基性物質の濃度は $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$ に制御されなければならない。

【0028】第1の工程において用いられる塩基性物質は特に制限されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンを挙げることができる。また、マクロ細孔を有する多孔体は特に制限されないが、ケイ素酸化物（ケイ素複酸化物を含む）からなる多孔体であることが好ましく、繊維状カルシウムシリケート結晶から、酸処理等によりカルシウムを除去して得られた多孔体であることがより好ましい。このような多孔体としては、リーチドカルシウムシリケート (Leached Calcium Silicate) が挙げられ、この多孔体を原料として用いることにより、最終的に得られる多孔体を針状物質の集合体とすることができる。

【0029】マクロ細孔を有する多孔体としては、さらに、多孔体の全細孔容積に占める、細孔直径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のマクロ細孔の全容積の割合が、水銀圧入法に基いて20～50%である多孔体を用いることが好ましい。本発明においては、原料である多孔体のマクロ細孔を維持しつつ該多孔体にメソ細孔を形成することが可能であるため、細孔直径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のマクロ細孔の全容積の割合が上記のような範囲である多孔体を原料として用いることにより、本発明の多孔体の製造がより容易となる。

【0030】なお、第1の工程においては、塩基性水溶液はメタノール等のアルコールやその他の有機溶剤を含むものであってもよい。また、マクロ細孔を有する多孔体を塩基性水溶液に添加して得られる溶液は、室温～50℃で10分～1時間攪拌することが好ましい。

【0031】第2の工程においては、第1の工程で得られた多孔体含有溶液に界面活性剤を添加し、第1の工程で添加したマクロ細孔を有する多孔体と、この界面活性剤との複合体を含む溶液を得る。

【0032】第1の工程によりマクロ細孔を有する多孔

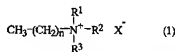
体の構成成分の化学結合の一部が切断される。第2の工程において添加される界面活性剤は、このように化学結合が切断された多孔体と複合体を形成する。このとき、界面活性剤は複合体中で凝集しミセル等を形成すると考えられ、界面活性剤が凝集した部分が最終的にメソ細孔となる。したがって、界面活性剤は、マクロ細孔を有する多孔体にメソ細孔を形成するためのテンプレートとして機能する。

【0033】第2の工程において添加される界面活性剤の量は特に制限されないが、第1の工程において用いられるマクロ細孔を有する多孔体が、ケイ素酸化物（またはケイ素複酸化物）からなる場合は、界面活性剤のモル数は該多孔体中のケイ素原子のモル数の $1/10 \sim 1/1$ 倍とすることが好ましい（以下、場合により、界面活性剤のモル数と多孔体中のケイ素原子のモル数の比を、界面活性剤/Siと呼ぶ）。上述のように、界面活性剤はメソ細孔を形成させるためのテンプレートとして働くために、界面活性剤/Siが $1/10$ 未満である場合には、テンプレートが形成されなかったり形成されても不安定になったりすることがあるため、メソ細孔が形成され難くなる傾向にある。一方、界面活性剤/Siが $1/1$ を超える場合は、界面活性剤に余剰分が生じる傾向にある。本発明においては、界面活性剤/Siは $1/2$ であることがさらに好ましい。

【0034】第2の工程において用いられる界面活性剤の種類は特に制限されないが、下記一般式(1)で表されるアルキルアンモニウムハライドであることが好ましい。

【0035】

【化1】



〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一でも異なってもよい炭素数1～3のアルキル基、Xはハロゲン原子、nは5～21の整数をそれぞれ示す。〕

【0036】一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよいが、界面活性剤分子の対称性の観点から同一であることが好ましい。界面活性剤分子の対称性が保たれる場合は、界面活性剤同士の凝集（ミセルの形成等）が容易となる傾向にある。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも1つはメチル基であることが好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 の全てがメチル基である場合は、一般式(1)はアルキルトリメチルアンモニウムハライドとなる。また、上記一般式(1)におけるnは7～17の整数であることが好ましく、7、9、11、13、15または17であることがさらに好ましい。Xのハロゲン原子の種類は特に制限されないが、入手の容易さの観点からXは塩素原子または臭素原子であ

ることが好ましい。

【0037】好適な界面活性剤としては、例えば、オクタリメチルアンモニウムクロリド、オクタリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

【0038】第2の工程においては、界面活性剤を添加した後、室温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ で30分 \sim 2時間攪拌することにより、多孔体と界面活性剤との複合体を含む溶液を調製することが好ましい。

【0039】第3の工程においては、第2の工程で得られた複合体を含む溶液を 40°C 以上で加熱し、マクロ細孔を有する多孔体にメソ細孔を形成せしめる。複合体を含む溶液を加熱する温度は、 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。加熱温度が 40°C 未満である場合は反応が進行しない。または、反応の進行が遅すぎて実用的ではない。加熱温度が 200°C を越す場合は界面活性剤の構造が壊れる場合がある。加熱の方法は特に制限されないが、第2の工程において得られた複合体を含む溶液を密閉容器に入れ、 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ で1 \sim 150時間加熱し水熱合成することが好ましい。

【0040】本発明の多孔体の製造方法においては、第1の工程と第2の工程の間に、第1の工程で得られた多孔体含有溶液に、該多孔体含有溶液を含む塩基性物質1モル当たり $1/10\sim 1/2$ モルの酸性物質を添加し酸添加溶液を得る工程を実施してもよい。第1の工程よりマクロ細孔を有する多孔体の構成成分の化学結合の一部が切断されるが、第1の工程において塩基性が高い場合は上記のように酸性物質を添加することにより、化学結合の切断が過度に進行しないように維持することができ。また、酸性物質の添加により、第1の工程で用いる多孔体の形状を残したままのメソ細孔の形成がより容易となる。本工程において、塩基性物質1モルに対して添加する酸性物質のモル数が $1/10$ 未満である場合は、塩基性低下の度合いが不十分となる傾向にある。一方、塩基性物質1モルに対して添加する酸性物質のモル数が $1/2$ を超える場合は、系が中性に近づいたためにメソ細孔を形成し難くなる傾向にある。なお、本工程において酸性物質を添加するが、添加量が上記の比率であるため、添加後においても系は塩基性を示す(典型的には、 $\text{pH}11$ 以上)。本工程において用いられる酸性物質は特に制限されない。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸等を好適に用いること

ができる。また、本工程においては、酸添加溶液を得るにあたり室温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ で10分 \sim 1時間攪拌することが好ましい。

【0041】本発明においては、第2の工程で得られた多孔体と界面活性剤との複合体を含む溶液に対して、さらに水を添加する工程を実施した後、第3の工程を行うこともできる。水を添加することにより、マクロ細孔を有する多孔体としてケイ素酸化物(またはケイ素複酸化物)からなる多孔体を用いた場合における加水分解重縮合反応をより進行させることができる。

【0042】本発明においては、また、第3の工程終了後、第3の工程において得られた、メソ細孔およびマクロ細孔を有する多孔体を含む溶液に対して、酸性物質を添加して pH を $5\sim 12$ に調整する工程を実施し、さらに、 pH が $5\sim 12$ に調整された溶液を、 40°C 以上で加熱する工程を実施することが好ましい。

【0043】 pH を $5\sim 12$ に調整して 40°C 以上で加熱することにより、第3の工程で得られた、メソ細孔およびマクロ細孔を有する多孔体の構造をより強固なものにすることができる。例えば、第1の工程においてマクロ細孔を有する多孔体としてケイ素酸化物(またはケイ素複酸化物)からなる多孔体を用いた場合においては、第1の工程で Si-O-Si 結合の一部が切断され、シラノール基(Si-OH)等が生じている。シラノール基等は第3の工程において縮合し、再び Si-O-Si 結合が生じるものの、第3の工程だけではこの結合の生成が不十分になることがある。したがって、第3の工程後、系の pH を $5\sim 12$ に調整して 40°C 以上で加熱することにより、縮合反応をさらに進行させることが可能になる。

【0044】 pH を $5\sim 12$ に調整する時に用いられる酸性物質は特に制限されず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸等を用いることができる。 pH を $5\sim 12$ に調整した後の加熱は $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ で実施することがより好ましい。加熱が 40°C 未満である場合は反応が進行しなかったり、反応の進行が遅すぎて実用的ではなかったりすることがある。加熱温度が 200°C を越す場合は界面活性剤の構造が壊れる場合がある。加熱の方法は特に制限されないが、密閉容器中で $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ にて1 \sim 150時間加熱し水熱合成することが好ましい。

【0045】上記第3の工程終了後、水等の揮発成分を除去し、蒸留水や脱イオン水等と洗浄後乾燥することにより本発明の多孔体を得ることができる。第3の工程終了後、上記の pH 調整および加熱を行った場合は、同様に、加熱終了後、水等の揮発成分を除去し、脱イオン水等と洗浄後乾燥することによって、本発明の多孔体を得ることができる。

【0046】上記いずれの場合においても、得られた多孔体のメソ細孔および/またはマクロ細孔の中には、第

2の工程で添加した界面活性剤が存在する。本発明の多孔体は、メソ細孔および/またはマクロ細孔内部に界面活性剤が存在した状態でも各種用途に使用することが可能であるが、大きな比表面積が必要な、吸着材や分離材等の用途に用いる場合は、界面活性剤を除去する工程を実施することが好ましい。

【0047】多孔体から界面活性剤を除去する方法としては、例えば、焼成による方法、有機溶媒で処理する方法、イオン交換法等を行うことができる。焼成による方法においては、多孔体を300~1000℃、好ましくは400~700℃で加熱する。加熱時間は30分程度でもよいが、完全に界面活性剤を除去するには1時間以上加熱することが好ましい。焼成は空気中で行うことが可能であるが、多量の焼成ガスが発生するため、窒素等の不活性ガスを導入して行ってもよい。

【0048】有機溶媒で処理する場合は、用いた界面活性剤の良溶媒中に多孔体を浸漬して界面活性剤を抽出する。イオン交換法においては多孔体を酸性溶液（少量の塩酸を含むエタノール等）に浸漬し、例えば50~70℃で加熱しながら攪拌を行う。これにより、多孔体の孔中に存在する界面活性剤が水素イオンでイオン交換される。なお、イオン交換により孔中には水素イオンが残存することになるが、水素イオンのイオン半径は十分小さいため孔の閉塞の問題は生じない。

【0049】上述した本発明の方法により、第1の工程において用いる、マクロ細孔を有した多孔体にメソ細孔を形成することができる。メソ細孔の細孔配列構造は特に制限されないが、2次元ヘキサゴナル、3次元ヘキサゴナル、キュービック等の規則的配列構造を有していることが好ましい。

【0050】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】（実施例1）水酸化ナトリウム1.152gを水15gに溶解した水溶液に、細孔直径が0.05~0.5μmのマクロ細孔を有した多孔体であるLeachd Calcium Silicate（日本インシュレーション株式会社製、シリカマイクロパセル）2.77gを加え30分攪拌した。この溶液に硫酸を0.6g加え30分攪拌した。これに対して、界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド7.2gを水21.6gに溶解した溶液を全量加え、30分攪拌した。次いで、水10gをさらに添加し10分攪拌した後、溶液を全て密閉容器（容量：110mL）に導入し、110℃で48時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却して、ろ過を行い、得られた固形物を蒸留水で3回洗浄し、45℃で24時間乾燥させ、粉末を得た。得られた粉末を550℃で6時間焼成し、界面活性剤等の有機成分を除去し多孔体を得た。

【0052】（実施例2）実施例1の室温まで冷却する操作と、ろ過する操作との間に、2規定塩酸を添加することにより溶液のpHを8.5に調整した後、上記の密閉容器に再度導入して110℃で48時間加熱し、加熱終了後、室温まで冷却する操作を加えた以外は実施例1と同様にして多孔体を得た。

【0053】（比較例1）原料の多孔体は、マクロ細孔もメソ細孔も有していないフエムドシリカ（Aldrich社製、Fumed Silica）に変えた以外は実施例1と同様にして多孔体を得た。

【0054】（走査型電子顕微鏡観察）実施例1および比較例1で得られた多孔体の走査型電子顕微鏡観察を行った。実施例1で得られた多孔体の走査型電子顕微鏡写真を図1（4500倍）および図2（9000倍）に示す。また、比較例1で得られた多孔体の走査型電子顕微鏡写真を図3（9000倍）に示す。図1に示されるように、実施例1で得られた多孔体の粒径は約30μmであり、この多孔体は針状結晶の集合体であり、隣接する多孔体で仕切られることによりマクロ細孔が形成されていた。また、図2に示されるように、この針状結晶の長径は約1μmであり、短径は約0.1μmであった。一方、図3に示されるように、比較例1で得られた多孔体は、マクロ細孔が観察されなかった。

【0055】（細孔配列構造の評価）実施例1および比較例1で得られた多孔体のX線回折を行った。得られたX線回折パターンを図4に示す。図4に示されるパターンから、実施例1および比較例1で得られた多孔体は、細孔配列構造が2次元ヘキサゴナルであるメソ多孔体であることがわかった。

【0056】（窒素吸着法によるメソ細孔の評価）実施例1、2または比較例1で得られた多孔体を用いて、以下のようにして窒素吸着法による評価を行い、多孔体の中心細孔直径、全細孔容積、全細孔容積に占める中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合を求めた。すなわち、多孔体を液体窒素温度（-196℃）に冷却して窒素ガスを導入し、重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットして吸着等温線を得た。この吸着等温線から、BJH法を用いることにより細孔径分布曲線を得た。吸着等温線において、実施例1、2および比較例1のいずれにおいてもミクロ細孔が観察されなかったため、細孔径分布曲線を求めるに際して補正を行った。

【0057】実施例1、実施例2および比較例1において得られた多孔体の窒素吸着法による細孔径分布曲線を、図5、図6および図7にそれぞれ示す。また、窒素吸着法による多孔体の中心細孔直径、全細孔容積、全細孔容積に占める中心細孔直径の±40%の範囲内の直径を有する細孔の全容積の割合をまとめて以下の表1に示す。なお、全細孔容積は、吸着等温線の $P_0/P=0$ 。

99の値を用いて計算した。

【0058】

【表1】

多孔体	中心細孔直径 (nm)	全細孔容積 (cc/g)	中心細孔直径 $\pm 40\%$ の割合 (%) *
実施例 1	2.77	1.12	95.8
実施例 2	2.97	0.989	92.4
比較例 1	2.3	0.878	84

*: 全細孔容積に占める中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲内の直径を有する
細孔の全容積の割合

【0059】(水銀圧入法によるマクロ細孔の評価) 実施例1、2または比較例1で得られた多孔体を用いて、以下のようにして水銀圧入法による評価を行い、多孔体の全細孔容積、細孔直径が0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全細孔容積に占める割合を求めた。

【0060】すなわち、多孔体を室温で水銀に浸漬して重量法によりその吸着量を求め、次いで、細孔に導入する水銀の圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する水銀の吸着量をプロットし、吸着等温線を得た。次に、この吸着等温線を用いBJH法により細孔径分布曲線を求め、さらに細孔径と積算細孔容積の関係をプロットした。

【0061】実施例1、実施例2で得られた多孔体の細孔径分布曲線を、それぞれ図8、図10に示し、実施例1、実施例2で得られた多孔体の細孔径と積算細孔容積の関係を、それぞれ図9、図11に示す。図8および図10においては、細孔直径0.05~0.5 μm の範囲にピークが見られ、実施例1および実施例2で得られた多孔体にはこの範囲の細孔直径のマクロ細孔が存在していることが示された。なお、図8および図10の細孔径分布曲線において、細孔直径約5~約10 μm の範囲にピークが見られるが、これは実施例1および実施例2で得られた多孔体の粒子間に圧入された水銀を示すものである。また、図9および図11に示されるように、実施

例1および実施例2で得られた多孔体については、全細孔容積に占める細孔直径0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全容積の割合は、それぞれ33.6%、34.3%であった。

【0062】また、比較例1で得られた多孔体の細孔径分布曲線を図12に示し、比較例1で得られた多孔体の細孔径と積算細孔容積の関係を図13に示す。図12においては、細孔直径約0.05~約100 μm の範囲にブロードなピークが見られ、細孔直径約100~約200 μm の範囲に別のピークが見られた。細孔直径約100~約200 μm の範囲のピークは、比較例1で得られた多孔体の粒子間に圧入された水銀を示すものである。また、図13に示されるように、比較例1で得られた多孔体については、全細孔容積に占める細孔直径0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全容積の割合は、13.2%であった。

【0063】実施例1、実施例2および比較例1において得られた多孔体の水銀圧入法による全細孔容積と、細孔直径0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全容積と、全細孔容積に占める細孔直径0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全容積の割合をまとめて以下の表2に示す。

【0064】

【表2】

多孔体	全細孔容積 (cc/g)	0.05~0.5 μm の マクロ細孔の全容積* (cc/g)	0.05~0.5 μm の マクロ細孔の割合** (%)
実施例 1	5.25	1.8	33.6
実施例 2	5.35	1.8	34.3
比較例 1	2.27	0.3	13.2

*: 細孔直径0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全容積

** : 全細孔容積に占める細孔直径0.05~0.5 μm のマクロ細孔の全容積の割合

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、吸着材や分離材として用いた場合に、吸着・分離の選択性および速度を高くすることが可能な多孔体が提供される。また、吸着材や分離材として用いた場合に、吸着・分離の選択性および速度を高くすることが可能な多孔体を製造可能な製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた多孔体の走査型電子顕微鏡写真である(4500倍)。

【図2】実施例1で得られた多孔体の走査型電子顕微鏡写真である(9000倍)。

【図3】比較例1で得られた多孔体の走査型電子顕微鏡写真である(9000倍)。

【図4】実施例1および比較例1で得られた多孔体のX線回折パターンを示す図である。

【図5】実施例1において得られた多孔体の窒素吸着法による細孔径分布曲線を示す図である。

【図6】実施例2において得られた多孔体の窒素吸着法による細孔径分布曲線を示す図である。

【図7】比較例1において得られた多孔体の窒素吸着法による細孔径分布曲線を示す図である。

【図8】実施例1で得られた多孔体の水銀圧入法による細孔径分布曲線を示す図である。

【図9】実施例1で得られた多孔体の水銀圧入法による

細孔径と積算細孔容積の関係を示す図である。

【図10】実施例2で得られた多孔体の水銀圧入法による細孔径分布曲線を示す図である。

【図11】実施例2で得られた多孔体の水銀圧入法による細孔径と積算細孔容積の関係を示す図である。

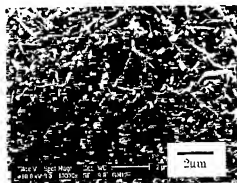
【図12】比較例1で得られた多孔体の水銀圧入法による細孔径分布曲線を示す図である。

【図13】比較例1で得られた多孔体の水銀圧入法による細孔径と積算細孔容積の関係を示す図である。

【図1】



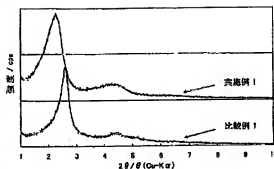
【図2】



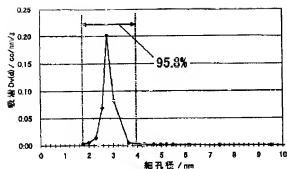
【図3】



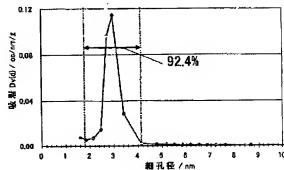
【図4】



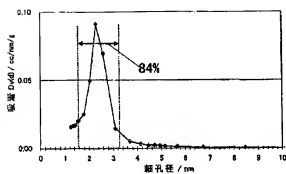
【図5】



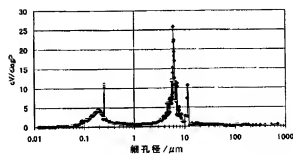
【図6】



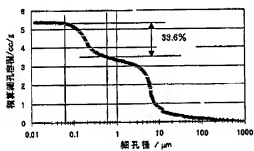
【图7】



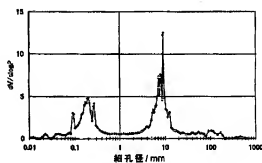
【图8】



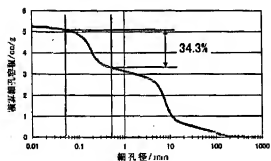
【图9】



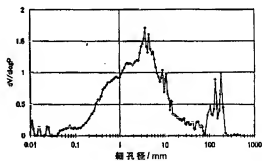
【图10】



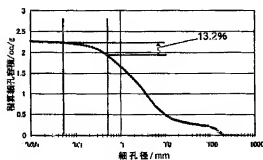
【图11】



【图12】



【图13】



フロントページの続き

(72)発明者 小形 眞一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 杉 義弘
岐阜県岐阜市長良3091 岐阜大学宿舍1010
号
(72)発明者 窪田 好浩
岐阜県岐阜市正木1980-5 正木公務員宿
舎204

(72)発明者 今田 安紀
岐阜県岐阜市古市場831-1 ジュネスシ
マベ308
Fターム(参考) 4G066 AA17A AA22B BA23 BA24
BA32 FA03 FA11 FA21 FA37
4G072 AA25 BB05 GG01 GG03 JJ26
LL06 MM04 MM22 MM31 MM36
RR12 TT08 UU11

(54) [Title of the Invention] POROUS MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) [Abstract]

[Object] To provide a porous material capable of increasing the selectivity and rate of adsorption and separation when used as an adsorbent or separating material. To provide a production method capable of producing a porous material which can increase the selectivity and rate of adsorption and separation when used as an adsorbent or separating material.

[Construction] A porous material having mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm and macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , wherein the proportion of the total volume of the pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume of the porous material, is 60 to 98% as measured by a nitrogen adsorption method, and the proportion of the total volume of the macropores in the total pore volume of the porous material is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method.

[CLAIMS]

[Claim 1] A porous material having mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm and macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm ,

wherein the proportion of the total volume of the pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume of the porous material, is 60 to 98% as measured by a nitrogen adsorption method, and

the proportion of the total volume of the macropores in the total pore volume of the porous material is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method.

[Claim 2] The porous material according to claim 1, wherein the porous material is an aggregate of acicular materials, and the macropores are formed as the porous material is partitioned by the acicular materials which are adjacent, while the mesopores are formed into the acicular materials.

[Claim 3] A method for producing a porous material, comprising the steps of:

adding a porous material having macropores into a basic aqueous solution having a concentration of basic substances of 0.01 to 5 mol/L to obtain a porous material-containing solution;

adding a surfactant to the porous material-containing solution to obtain a solution containing complexes of the porous material having macropores and the surfactant; and

heating the solution containing complexes to 40°C or higher to allow formation of mesopores in the porous material having macropores.

[Claim 4] The method for producing a porous material according to claim 3, wherein the porous material having macropores is a porous material in which a proportion of the total volume of the macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , in the total pore volume of the porous material, is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method.

[Claim 5] The method for producing a porous material according to claim 3 or 4, wherein the porous material having macropores is a porous material obtained by removing calcium from fibrous calcium silicate crystals.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of the Invention] The present invention relates to a porous material and a method for producing the same, and more particularly, to a porous material having mesopores and macropores, and a method for producing the same.

[0002]

[Related Art] Since the discovery that silica-based porous materials in which mesopores having a diameter of 2 to 50 nm are very regularly arranged, are obtained from specific silica raw materials and surfactants (see, for example, C.T. Kresge et al., Nature, vol. 359, p. 710, 1992; S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680, 1993), research has been actively carried out on porous materials having excellent uniformity in the pore size.

[0003] Concomitantly, research is also being carried out on porous materials having pores with different sizes present together.

For example, Japanese Unexamined Patent Application Publication (JP-A) No. 11-128744 discloses a porous material mainly composed of γ -alumina, which has mesopores having a pore diameter of 40 to 200 Å and macropores having a pore diameter of 0.1 to 5 μ m, and JP-A No. 9-295811 discloses a porous material in which micropores having a pore diameter of 0.35 to 2 nm, mesopores having a pore diameter of 2 to 50 nm, and macropores having a pore diameter of 50 nm to 1000 μ m are distributed according to fractal rules. Furthermore, JP-A No. 7-187846 discloses a reticulate porous material having micropores, mesopores and macropores at specific proportions.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] However, the porous materials disclosed in the above-mentioned publications have problems in that, for example, when used as an adsorbent or separating material, the selective adsorbability or selective separability is not satisfactory, and the rate of adsorption and separation is low.

[0005] The present invention was achieved under such circumstances associated with the problems of the related art, and it is an object of the present invention to provide a porous material capable of increasing the selectivity and rate of adsorption and separation when used as an adsorbent or separating material, and a method for producing the porous material.

[0006]

[Means for Solving the Problems] The inventors of the present invention have devotedly carried out research in order to achieve

the above-described object, and as a result, found that the problems of the related art are caused by non-uniformity of pore size, as shown below. That is, the γ -alumina-based porous material disclosed in JP-A No. 11-128744 is poor in the uniformity of pore size of the mesopores and macropores, as it is evident from the production method. The porous material disclosed in JP-A No. 9-295811 has no rising part in the adsorption isotherm curve (Fig. 15 in the corresponding publication), as can be seen from the curve, in the relative pressure range of 0.20 to 0.80, and is poor in the uniformity of pore size of the mesopores. Furthermore, the reticulate porous material disclosed in JP-A No. 7-187846 does not have a rise in the curve of the correlation plot between the pore size and the cumulative pore volume (Fig. 1 in the corresponding publication), as can be seen from the curve, in the region of 200 Å (20 nm) or less, and is poor in the uniformity of pores having a diameter in such range.

[0007] The inventors of the present invention have made further progress in the research based on the above finding, and as a result, found that the object can be achieved by using a porous material having high uniformity in the mesopores of a specific size, and having the volume fraction of macropores of a specific size in a certain range. They also found that a porous material having the above-described characteristics can be produced by adding a porous material having macropores into a basic aqueous solution at a specific concentration, adding a surfactant thereto, and then heating the mixture, and thus completed the present invention.

[0008] In other words, the porous material of the present invention is a porous material having mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm and macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , characterized in that the proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume of the porous material, is 60 to 98% as measured by a nitrogen adsorption method, while the proportion of the total volume of the macropores in the total pore volume of the porous material is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method.

[0009] Since the porous material of the present invention has mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm as described above, the porous material is suitable for the capture of many low molecular weight compounds. Also, since the uniformity of pore size is excellent, the porous material exhibits excellent selective adsorbability or selective separability, for example, when used as an adsorbent or separating material. Furthermore, since the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , in the total pore volume, is in the above-described range, the material as an object of adsorption or separation diffuses rapidly inside the porous material, and the rate of adsorption and separation is enhanced. That is, the material as an object of adsorption and separation rapidly diffuses inside the porous material via the macropores that are contained in the porous material in a specific amount, and the diffused object material is taken into the mesopores with high selectivity.

[0010] According to the present invention, the porous material is an aggregate of acicular materials, and it is preferable that the macropores be formed as the porous material is partitioned by the acicular materials which are adjacent, and the mesopores be formed into the acicular materials. In the case where a porous material has such structure, the selectivity or rate of adsorption or separation tends to be more excellent.

[0011] The method for producing a porous material of the present invention is characterized by comprising the steps of (1) adding a porous material having macropores into a basic aqueous solution having a concentration of basic substances of 0.01 to 5 mol/L, to obtain a porous material-containing solution; (2) adding a surfactant to the porous material-containing solution to obtain a solution containing complexes of the porous material having macropores and the surfactant; and (3) heating the solution containing complexes to 40°C or higher to allow formation of mesopores in the porous material having macropores. The porous material of the present invention is obtained by the method for producing a porous material comprising the above-described steps.

[0012] In the method for producing a porous material of the present invention, the porous material having macropores is preferably a porous material in which the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , in the total pore volume of the porous material, is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method. According to the production method of the present invention, since it is possible to form mesopores in the porous material while maintaining the

macropores of the porous material, which is the raw material, production of the porous material of the present invention becomes easier if a porous material in which the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm is in the above-described range, is used as the raw material. Also, the porous material obtainable as a result thereof tends to have more enhanced selectivity or rate of adsorption and separation.

[0013] In the method for producing a porous material of the present invention, the porous material having macropores is preferably a porous material obtained by removing calcium from fibrous calcium silicate crystals. When a material of the above-described type is used as the porous material as the raw material, the finally obtained porous material can be made into an aggregate of acicular materials. Furthermore, in this case, the parts partitioned by the acicular materials which are adjacent, can be considered as macropores, and it becomes possible to form mesopores into the acicular materials. Therefore, it becomes possible to obtain a porous material having more excellent selectivity or rate of adsorption and separation.

[0014]

[Embodiments] First, the porous material of the present invention will be described. The porous material of the present invention is a porous material having mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm and macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , characterized in that the proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central

pore diameter, in the total pore volume of the porous material, is 60 to 98% as measured by a nitrogen adsorption method, while the proportion of the total volume of the macropores in the total pore volume of the porous material is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method.

[0015] The central pore diameter of mesopores as used in the present invention means a pore diameter determined by the operation as described below (nitrogen adsorption method). That is, a porous material is cooled to the liquid nitrogen temperature (-196°C) so that nitrogen gas is introduced into the material, the pressure of the introduced nitrogen gas is slowly increased, and the amount of adsorption of nitrogen gas is plotted against the equilibrium pressure, to thus obtain an adsorption isotherm curve. From this adsorption isotherm curve, a curve in which the value (dV/dD) of differentiating the pore volume (V) by the pore diameter (D) is plotted against the pore diameter (D) (pore size distribution curve) is obtained using the BJH method. The central pore diameter is the pore diameter for the maximum peak of this pore size distribution curve.

[0016] The porous material of the present invention has mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm as measured according to the above-described method. If the central pore diameter is less than 1 nm, when the porous material is used as an adsorbent or separating material, the material as an object of adsorption or separation is limited to materials having a very small molecular size, and thus the use of the porous material becomes highly restricted. On the other hand, if the central pore diameter

is greater than 10 nm, when the porous material is used as an adsorbent or separating material, the pore size of the porous material becomes too large compared to the molecular size of many low molecular weight compounds which are the objects of adsorption or separation, and the efficiency of adsorption and separation is lowered. In other words, when the porous material according to the present invention has mesopores having a central pore diameter of 1 to 10 nm, the porous material becomes suitable for the adsorption or separation of many low molecular weight compounds.

[0017] According to the present invention, the proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume of the porous material, is 60 to 98% as measured by the above-described nitrogen adsorption method. Here, the phrase "the proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter is 60 to 98%" implies that, for example, when the central pore diameter determined by the nitrogen adsorption method is 3.00 nm, the sum of the volume of pores having a size in the range of $3.00 \text{ nm} \pm 40\%$, that is, in the range of 1.80 to 4.20 nm, occupies 60 to 98% of the total pore volume. Therefore, the pore size distribution curve of the porous material of the present invention as measured by the nitrogen adsorption method becomes a curve having a sharp peak at around a pore size of 1 to 10 nm, and the distribution of the pore size becomes very narrow.

[0018] In the case where the proportion of the total volume

of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter is less than 60% of the total pore volume, the uniformity of pore size is poor, and thus the selectivity of adsorption and separation is decreased when, for example, the porous material is used as an adsorbent or separating material. On the other hand, in the case where this proportion is greater than 98%, the volume of macropores becomes insufficient. According to the present invention, the proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume of the porous material, is preferably 70 to 98%, and more preferably 80 to 98%.

[0019] The porous material of the present invention has mesopores as described above, and at the same time, has macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , and the proportion of the macropores occupying the total pore volume of the porous material is 20 to 50% as measured by a mercury intrusion method.

[0020] Here, the proportion of the total volume of macropores as measured by a mercury intrusion method means a proportion which is determined as follows. That is, a porous material is immersed in mercury at room temperature, the pressure of mercury introduced into the pores is slowly increased, and the relationship between the pore size and the cumulative pore volume obtained from the amount of adsorption of mercury is plotted against the equilibrium pressure. The total pore volume of the porous material is the maximum value of the cumulative pore diameter in this plot, and the total volume of macropores having a pore diameter

of 0.05 to 0.5 μm is the difference between the cumulative pore volume with a pore size of 0.05 μm and the cumulative pore volume with a pore size of 0.5 μm in this plot. Thus, when the latter is divided by the former and multiplied by 100, the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm can be determined.

[0021] In the case where the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm is less than 20%, when the porous material of the present invention is used as an adsorbent or separating material, the rate at which the material acting as an object of adsorption or separation diffuses inside the porous material decreases so that the performance of adsorption and separation is deteriorated. On the other hand, in the case where the above proportion is greater than 50%, the volume fraction of mesopores is relatively decreased, and the selectivity of adsorption and separation becomes unsatisfactory.

[0022] In addition, it is possible to determine the pore size distribution curve for macropores in the porous material of the present invention according to the mercury intrusion method, and the pore diameter for the maximum peak of the pore size distribution curve can be designated as the central pore diameter of macropores of the porous material of the present invention. However, when determining the central pore diameter, the peak generated by the intrusion of mercury into any sites other than the pores (for example, voids between adjacent pores), needs to be excluded. The central pore diameter of macropores in the

porous material of the present invention thus determined is preferably 0.05 to 0.5 μm , and more preferably 0.1 to 0.3 μm .

[0023] As described above, in the present invention, the methods for determining the pore size or distribution thereof in the case where the pores are mesopores and in the case where the pores are macropores are different. This implies that it is difficult to evaluate both the mesopores and the macropores by the same technique. In other words, it is implied that in the nitrogen adsorption method applicable in the case of mesopores, it is difficult to accurately determine the pore size or distribution thereof of macropores, while in the mercury intrusion method applicable in the case of macropores, it is difficult to accurately determine the pore size or distribution thereof of mesopores. Furthermore, since the properties of the material to be introduced into the pores are largely different in these methods, the sum of the proportion (%) of the total volume of mesopores determined by the nitrogen adsorption method and the proportion (%) of the total volume of macropores determined by the mercury intrusion method may even exceed 100%.

[0024] The porous material of the present invention may be any material having mesopores and macropores as described above, and the constituent elements are not particularly limited. Examples of the constituent elements of the porous material include oxides such as silicon oxides, silicon double oxides, aluminum oxide, zinc oxide, lead oxide, and tungsten oxide. As the silicon double oxides, there may be mentioned a double oxide of silicon and aluminum, and a double oxide of silicon and magnesium.

According to the present invention, the constituent elements of the porous material are preferably those of silicon oxides or silicon double oxides.

[0025] The shape of the porous material of the present invention is not particularly limited, but the porous material is preferably granular, and is preferably an aggregate of acicular materials. In the case where the porous material is an aggregate of acicular materials, it is preferable that the macropores be formed as the porous material is partitioned by adjacent acicular materials, while the mesopores be formed in the acicular materials. In the case where the porous material is granular, the particle size is preferably 0.1 to 10 μm . The shape of the acicular materials is not particularly limited, but the acicular materials preferably have a major diameter of about 1 to 10 μm , and a minor diameter of about 0.05 to 1 μm . These acicular materials are preferably composed of the constituent elements as exemplified in the above, and are more preferably made of silicate (silicon oxide) which is obtainable by removing calcium from fibrous calcium silicate through acid treatment or the like.

[0026] Next, the method for producing a porous material of the present invention will be explained. The method for producing a porous material of the present invention includes the steps of adding a porous material having macropores into a basic aqueous solution having a concentration of basic substances of 0.01 to 5 mol/L, to obtain a porous material-containing solution (hereinafter, optionally referred to as the first step); adding a surfactant to the porous material-containing solution to obtain

a solution containing complexes of the porous material having macropores and the surfactant (hereinafter, optionally referred to as the second step); and heating the solution containing complexes to 40°C or higher to allow formation of mesopores in the porous material having macropores (hereinafter, optionally referred to as the third step). This method for production enables the production of the above-described porous material of the present invention.

[0027] In the first step, a porous material having macropores is added to a basic aqueous solution to obtain a porous material-containing solution. A basic aqueous solution having a concentration of basic substances of 0.01 to 5 mol/L is an aqueous solution with very high basicity, and usually exhibits a pH value of 12 or higher. When a porous material having macropores is added to such highly basic aqueous solution, a portion of chemical bonds of the constituent components of the porous material is cleaved. At this time, since the chemical bonds are only partially cleaved, the macropores are maintained. For example, in the case of using a porous material formed of a silicon oxide as the porous material having macropores, a portion of the Si-O-Si bond is cleaved. As such, when a portion of the chemical bonds is cleaved, formation of mesopores in the porous material having macropores is made possible. If the concentration of basic substances is less than 0.01 mol/L, cleavage of chemical bonds does not occur, and thus mesopores are not formed. On the other hand, if the concentration of basic substances is greater than 5 mol/L, cleavage of chemical bonds is excessively progressed,

so that the macropores are lost. Therefore, the concentration of basic substances must be controlled to 0.01 to 5 mol/L.

[0028] The basic substances used in the first step are not particularly limited, but for example, sodium hydroxide, calcium hydroxide, ammonia, trimethylamine and triethylamine may be mentioned. The porous material having macropores is not particularly limited, but the material is preferably a porous material formed of silicon oxides (including silicon dioxide), and more preferably a porous material obtained by removing calcium from fibrous calcium silicate crystals through acid treatment or the like. Such porous material may be exemplified by leached calcium silicate, and when this porous material is used as a raw material, the finally obtainable porous material can be formed into an aggregate of acicular materials.

[0029] As the porous material having macropores, it is preferable to use a porous material in which the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , in the total pore volume of the porous material, is 20 to 50% as measured by the mercury intrusion method. According to the present invention, since it is possible to form mesopores in the porous material as the raw material while maintaining macropores in the porous material, by using a porous material in which the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm is in the range as mentioned above, production of the porous material of the present invention becomes easier.

[0030] Furthermore, in the first step, the basic aqueous solution may also contain an alcohol such as methanol, or an organic solvent

other than that. The solution obtainable by adding the porous material having macropores into the basic aqueous solution, is preferably stirred at a temperature from room temperature to 50°C for 10 minutes to 1 hour.

[0031] In the second step, a surfactant is added to the porous material-containing solution obtained in the first step, to thus obtain a solution containing complexes formed of the porous material having macropores which was added in the first step, and this surfactant.

[0032] A portion of chemical bonds of the constituent components of the porous material having macropores are cleaved by the first step. The surfactant added in the second step forms complexes with the porous material having the chemical bonds cleaved as such. Here, the surfactant is believed to undergo aggregation within the complexes to form micelles and the like, and the parts formed by the aggregated surfactant molecules eventually form mesopores. Therefore, the surfactant functions as a template for forming mesopores in the porous material having macropores.

[0033] The amount of surfactant to be added in the second step is not particularly limited, but in the case where the porous material having macropores which is used in the first step, is formed of silicon oxides (or silicon double oxides), the mole number of the surfactant is preferably set to one-tenth to one-fold of the mole number of silicon atoms in the porous material (hereinafter, the ratio of the mole number of the surfactant and the mole number of silicon atoms in the porous material is optionally referred to as surfactant/Si). As discussed in the

above, since the surfactant works as a template for forming mesopores, if the ratio of surfactant/Si is less than 1/10, the template may not be formed, or may be unstable if ever formed, and thus the formation of mesopores tends to become more difficult. On the other hand, if the ratio of surfactant/Si is greater than 1/1, a surplus of the surfactant tends to occur. According to the present invention, the ratio of surfactant/Si is more preferably 1/2.

[0034] The type of the surfactant used in the second step is not particularly limited, but the surfactant is preferably alkylammonium halide represented by the following formula (1):

[0035]

[Formula 1]

wherein R^1 , R^2 and R^3 , which may be identical or different, represents an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms; X represents a halogen atom; and n represents an integer from 5 to 21.

[0036] R^1 , R^2 and R^3 in the formula (1) may be identical or different, but they are preferably identical from the viewpoint of symmetry of the surfactant molecule. If the symmetry of the surfactant molecule is excellent, aggregation of surfactant molecules (formation of micelles, or the like) tends to be facilitated. Furthermore, at least one of R^1 , R^2 and R^3 is preferably a methyl group, and it is more preferable that all of R^1 , R^2 and R^3 be methyl groups. In the case where all of R^1 , R^2 and R^3 are methyl groups, the formula (1) corresponds to alkyltrimethylammonium

halide. In addition, in the formula (1) is preferably an integer from 7 to 17, and more preferably 7, 9, 11, 13, 15 or 17. The type of the halogen atom for X is not particularly limited, but from the viewpoint of easy availability, X is preferably a chlorine atom or a bromine atom.

[0037] Examples of suitable surfactants include octyltrimethylammonium chloride, octyltrimethylammonium bromide, decyltrimethylammonium chloride, decyltrimethylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium chloride, dodecyltrimethylammonium bromide, tetradecyltrimethylammonium chloride, tetradecyltrimethylammonium bromide, hexadecyltrimethylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide, octadecyltrimethylammonium chloride, octadecyltrimethylammonium bromide, and the like.

[0038] In the second step, it is preferable to prepare the solution containing complexes of the porous material and the surfactant, by adding the surfactant, and then stirring the resulting mixture at a temperature from room temperature to 50°C for 30 minutes to 2 hours.

[0039] In the third step, the solution containing complexes obtained in the second step is heated to 40°C or higher, to thus form mesopores in the porous material having macropores. The temperature to which the solution containing complexes is heated is preferably from 40 to 200°C. If the heating temperature is lower than 40°C, the reaction does not proceed, or the progress

of the reaction is so slow that it is not practical. If the heating temperature exceeds 200°C , the structure of the surfactant may be destroyed. The heating method is not particularly limited, but it is preferable to perform hydrothermal synthesis by placing the solution containing complexes obtained in the second step in a sealed container, and heating the solution at 40 to 200°C for 1 to 150 hours.

[0040] According to the method for producing a porous material of the present invention, a step of obtaining an acid-added solution may be carried out, between the first step and the second step, by adding to the porous material-containing solution obtained in the first step, $1/10$ to $1/2$ moles of acidic substances per mole of the basic substances contained in the porous material-containing solution. Although a portion of chemical bonds of the constituent components of the porous material having macropores is cleaved through the first step, in the case where the basicity is high in the first step, the cleavage of chemical bonds can be maintained so as not to excessively proceed by adding acidic substances as described above. Furthermore, the addition of acidic substances further facilitates the formation of mesopores, while still retaining the shape of the porous material used in the first step. In the current step, if the mole number of the acidic substances to be added relative to one mole of the basic substances is less than $1/10$, the degree of decrease in the basicity tends to be insufficient. On the other hand, if the mole number of the acidic substances to be added relative to one mole of the basic substances is greater than $1/2$, the system becomes

more neutral, and thus the formation of mesopores tends to become more difficult. In addition, although acidic substances are added in the current step, since the amount of addition is in the range of the above-mentioned ratios, the system exhibits basicity even after the addition (typically, pH 11 or higher). The acidic substances used in the current step are not particularly limited. For example, inorganic acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and phosphoric acid; organic acids such as acetic acid; and the like may be suitably used. According to the current step, at the time of obtaining the acid-added solution, it is preferable to stir the solution at a temperature from room temperature to 50°C for 10 minutes to 1 hour.

[0041] According to the present invention, the third step may be carried out after performing a step of further adding water to the solution containing complexes of the porous material and the surfactant obtained in the second step. By adding water, the hydrolysis polycondensation reaction in the case of using a porous material formed of silicon oxides (or silicon double oxides) as the porous material having macropores, can be made to progress further.

[0042] According to the present invention, it is preferable to carry out, after completion of the third step, a step of adjusting the pH value of the solution containing the porous material having mesopores and macropores obtained in the third step, to 5 to 12 by adding acidic substances, and to carry out a step of heating the solution which has been adjusted to pH 5 to 12, to 40°C or higher.

[0043] When the solution is adjusted to pH 5 to 12 and heated to 40°C or above, the structure of the porous material having mesopores and macropores obtained in the third step can be made stronger. For example, in the case where a porous material formed of silicon oxides (or silicon double oxides) is used as the porous material having macropores in the first step, a portion of the -Si-O-Si- bond is cleaved to generate a silanol group (-Si-OH) or the like in the first step. The silanol group or the like undergoes condensation during the third step to re-generate the -Si-O-Si- bond, but generation of this bond may become insufficient by means of the third step only. Therefore, after the third step, when the system is adjusted to pH 5 to 12 and heated to 40°C or higher, the condensation reaction can be made to further proceed.

[0044] The acidic substances used for adjusting the pH to 5 to 12 are not particularly limited, and for example, inorganic acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and phosphoric acid, organic acids such as acetic acid, and the like can be used. It is more preferable that the heating after adjusting the pH to 5 to 12 be performed at 40 to 200°C. If the heating is performed at below 40°C, the reaction may not proceed, or the progress of the reaction may be so slow that it is not practical. If the heating temperature exceeds 200°C, the structure of the surfactant may be destroyed. The heating method is not particularly limited, but it is preferable to perform hydrothermal synthesis by heating the system in a sealed container at 40 to 200°C for 1 to 150 hours.

[0045] After completion of the third step, the porous material of the present invention can be obtained by removing volatile components such as water, washing the product with distilled water, deionized water or the like, and then drying the product. In the case where the above-described pH adjustment and heating have been performed after the completion of the third step, the porous material of the present invention can be obtained similarly by removing volatile components such as water, washing the product with deionized water or the like, and then drying the product, after completion of the heating.

[0046] In all of the above-described cases, there exists the surfactant added in the second step inside the mesopores and/or macropores of the obtained porous material. The porous material of the present invention can be used in various applications while still having the surfactant present inside the mesopores and/or macropores, but in the case of using the porous material in the applications of adsorbent, separating material or the like, where a large specific surface area is required, it is preferable to carry out a step of removing the surfactant.

[0047] As the method of removing the surfactant from the porous material, for example, there may be mentioned a method involving calcination, a method of treating with an organic solvent, an ion-exchange method, and the like. In the method involving calcination, the porous material is heated to 300 to 1000°C, and preferably 400 to 700°C. The heating time may be about 30 minutes, but in order to completely remove the surfactant, it is preferable to heat the porous material for 1 hour or longer.

Calcination can be performed in air, but since a large amount of combustion gas is generated, an inert gas such as nitrogen may be introduced.

[0048] In the case of treating the porous material with an organic solvent, the porous material is immersed in a good solvent for the surfactant used, to thereby extract the surfactant. In the ion-exchange method, the porous material is immersed in an acidic solution (ethanol containing a small amount of hydrochloric acid, or the like), and the system is stirred while being heated to, for example, 50 to 70°C. Thereby, the surfactant present in the pores of the porous material is ion-exchanged to hydrogen ions. In addition, although hydrogen ions are made to remain in the pores by the ion-exchange, since the ionic radius of the hydrogen ions is sufficiently small, the problem of pore blockage does not occur.

[0049] The above-described method of the present invention allows mesopores to be formed in the porous material having macropores, which is used in the first step. The pore array structure of the mesopores is not particularly limited, but the porous material preferably has a regular array structure such as a two-dimensional hexagonal structure, a three-dimensional hexagonal structure, or a cubic structure.

[0050]

[EXAMPLES] Hereinafter, suitable Examples of the present invention will be described in more detail, but the present invention is not intended to be limited to these Examples.

[0051] (Example 1) To an aqueous solution prepared by dissolving

1.152 g of sodium hydroxide in 15 g of water, 2.77 g of leached calcium silicate, which is a porous material having macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm (manufactured by Japan Insulation Co., Ltd.; silica microcapsules), was added, and the resulting mixture was stirred for 30 minutes. 0.6 g of sulfuric acid was added to the solution, and the mixture was stirred for 30 minutes. To this mixture, a solution prepared by dissolving 7.2 g of hexadecyltrimethylammoniumchloride, which is a surfactant, in 21.6 g of water, was added in the whole amount, and the resulting mixture was stirred for 30 minutes. Subsequently, 10 g of water was further added thereto, and the mixture was stirred for 10 minutes. Then, all of the solution was introduced into a sealed container (capacity: 110 mL), and heated at 110°C for 48 hours. After completion of the heating, the solution was cooled to room temperature, and filtered. The obtained solids were washed three times with distilled water, and dried at 45°C for 24 hours, to obtain a powder. The obtained powder was calcined at 550°C for 6 hours to eliminate organic components such as surfactant, to thus obtain a porous material.

[0052] (Example 2) A porous material was obtained in the same manner as in Example 1, except that an operation of adjusting the pH of the solution to 8.5 by adding 2 N hydrochloric acid, subsequently introducing the solution into the above-mentioned sealed container, heating the solution at 110°C for 48 hours, and after completing the heating, cooling the solution to room temperature, was added between the "operation of cooling to room temperature" and the "operation of filtering" in Example 1.

[0053] (Comparative Example 1) A porous material was obtained in the same manner as in Example 1, except that the porous material used as the raw material was changed to fumed silica having neither macropores nor mesopores (manufactured by Sigma-Aldrich Company).

[0054] (Observation under scanning electron microscope) The porous materials obtained in Example 1 and Comparative Example 1 were subjected to observation with a scanning electron microscope. The scanning electron micrographs of the porous material obtained in Example 1 are presented in Fig. 1 (magnification of 4500 times) and in Fig. 2 (magnification of 9000 times). Also, the scanning electron micrograph of the porous material obtained in Comparative Example 1 is presented in Fig. 3 (magnification of 9000 times). As shown in Fig. 1, the particle size of the porous material obtained in Example 1 was about 30 μm , and this porous material was an aggregate of acicular crystals, while having macropores formed as the porous material is partitioned by adjacent porous materials. Furthermore, as shown in Fig. 2, the major diameter of these acicular crystals was about 1 μm , while the minor diameter thereof was about 0.1 μm . On the other hand, as shown in Fig. 3, the porous material obtained in Comparative Example 1 was not observed to have macropores.

[0055] (Evaluation of pore array structure) The porous materials obtained in Example 1 and Comparative Example 1 were subjected to X-ray diffraction. The obtained X-ray diffraction pattern is presented in Fig. 4. From the pattern shown in Fig. 4, it can be seen that the porous materials obtained in Example 1 and Comparative Example 1 are mesoporous materials having a

two-dimensional hexagonal pore array structure.

[0056] (Evaluation of mesopores according to nitrogen adsorption method) The porous materials obtained in Examples 1, 2 and Comparative Example 1 were used to perform an evaluation according to a nitrogen adsorption method as follows. Thus, the central pore diameter, the total pore volume, and the proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume, of the porous materials were determined. That is, each of the porous materials was cooled to the liquid nitrogen temperature (-196°C), nitrogen gas was introduced, and the amount of adsorption of nitrogen gas was determined by a gravimetric method. Subsequently, the pressure of the introduced nitrogen gas was slowly increased, and the amount of adsorption of nitrogen gas was plotted against the equilibrium pressure to obtain an adsorption isotherm curve. From this adsorption isotherm curve, a pore size distribution curve was obtained using the BJH method. Since none of the porous materials of Examples 1, 2 and Comparative Example 1 was observed to have micropores, the adsorption isotherm curves were subjected to correction at the time of determining the pore size distribution curves.

[0057] The pore size distribution curves of the porous materials obtained in Example 1, Example 2 and Comparative Example 1, which curves were obtained according to the nitrogen adsorption method, are presented in Fig. 5, Fig. 6 and Fig. 7, respectively. Furthermore, the central pore diameter, the total pore volume, and the proportion of the total volume of pores having a diameter

in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume, of the porous materials as measured by the nitrogen adsorption method are summarized and presented in the following Table 1. In addition, the total pore volume was calculated using the value of $P_0/P = 0.99$ of the adsorption isotherm curve.

[0058]

[Table 1]

Porous material

Central pore diameter (nm)

Total pore volume (cc/g)

Proportion of central pore diameter $\pm 40\%$ (%)*

Example 1

Example 2

Comparative Example 1

*: Proportion of the total volume of pores having a diameter in the range of $\pm 40\%$ of the central pore diameter, in the total pore volume

[0059] (Evaluation of macropores according to mercury intrusion method) An evaluation was performed according to a mercury intrusion method as described below, using the porous materials obtained in Examples 1, 2 and Comparative Example 1, to determine the total pore volume of the porous materials and the proportion of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , in the total pore volume.

[0060] That is, a porous material was immersed in mercury at room temperature, and the amount of adsorption was determined

by a gravimetric method. Then, the pressure of mercury introduced into the pores was slowly increased, and the amount of adsorption of mercury was plotted against the equilibrium pressure, to obtain an adsorption isotherm curve. Subsequently, a pore size distribution curve was determined by the BJH method using this adsorption isotherm curve, and the relationship between the pore size and the cumulative pore volume was plotted.

[0061] The pore size distribution curves for the porous materials obtained in Example 1 and Example 2 are presented in Fig. 8 and Fig. 10, respectively, and the relationships between the pore size and the cumulative pore volume of the porous materials obtained in Example 1 and Example 2 are presented in Fig. 9 and Fig. 11, respectively. In Fig. 8 and Fig. 10, peaks were observed in the pore diameter range of 0.05 to 0.5 μm , and it was shown that in the porous materials obtained in Example 1 and Example 2, macropores having a pore diameter in this range were present. Furthermore, in the pore size distribution curves in Fig. 8 and Fig. 10, peaks in the pore diameter range of about 5 to about 10 μm are observed, but these represent the mercury intruded between the particles of the porous materials obtained in Example 1 and Example 2. As shown in Fig. 9 and Fig. 11, for the porous materials obtained in Example 1 and Example 2, the proportions of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm in the total pore volume were 33.6% and 34.3%, respectively.

[0062] The pore size distribution curve of the porous material obtained in Comparative Example 1 is presented in Fig. 12, and the relationship between the pore size and the cumulative pore

volume of the porous material obtained in Comparative Example 1 is presented in Fig. 13. In Fig. 12, a broad peak was observed in the pore diameter range of about 0.05 to about 100 μm , and other peaks were observed in the pore diameter range of about 100 to about 200 μm . The peaks in the pore diameter range of about 100 to about 200 μm represent the mercury intruded between the particles of the porous material obtained in Comparative Example 1. Furthermore, as shown in Fig. 13, for the porous material obtained in Comparative Example 1, the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm in the total pore volume was 13.2%.

[0063] The total pore volume as measured by the mercury intrusion method, the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm , and the proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm in the total pore volume, of the porous materials obtained in Example 1, Example 2 and Comparative Example 1 are summarized and presented in the following Table 2.

[0064]

[Table 2]

Porous material

Total pore volume (cc/g)

Total volume of macropores of 0.05 to 0.5 μm (cc/g)*

Proportion of macropores of 0.05 to 0.5 μm (%)**

Example 1

Example 2

Comparative Example 1

*: Total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm

**: Proportion of the total volume of macropores having a pore diameter of 0.05 to 0.5 μm in the total pore volume

[0065]

[Effects of the Invention] As discussed in the above, according to the present invention, a porous material capable of increasing the selectivity and rate of adsorption and separation when used as an adsorbent or separating material, is provided. Furthermore, a production method capable of producing a porous material which can increase the selectivity and rate of adsorption and separation when used as an adsorbent or separating material, is also provided.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a scanning electron micrograph (magnification of 4500 times) of the porous material obtained in Example 1.

[Fig. 2] Fig. 2 is a scanning electron micrograph (magnification of 9000 times) of the porous material obtained in Example 1.

[Fig. 3] Fig. 3 is a scanning electron micrograph (magnification of 9000 times) of the porous material obtained in Comparative Example 1.

[Fig. 4] Fig. 4 is a diagram showing the X-ray diffraction patterns of the porous materials obtained in Example 1 and Comparative Example 1

[Fig. 5] Fig. 5 is a diagram showing the pore size distribution curve for the porous material obtained in Example 1, obtained by a nitrogen adsorption method.

[Fig. 6] Fig. 6 is a diagram showing the pore size distribution curve for the porous material obtained in Example 2, obtained by a nitrogen adsorption method.

[Fig. 7] Fig. 7 is a diagram showing the pore size distribution curve for the porous material obtained in Comparative Example 1, obtained by a nitrogen adsorption method.

[Fig. 8] Fig. 8 is a diagram showing the pore size distribution curve for the porous material obtained in Example 1, obtained by a mercury intrusion method.

[Fig. 9] Fig. 9 is a diagram showing the relationship between the pore size and the cumulative pore volume of the porous material obtained in Example 1, obtained by a mercury intrusion method.

[Fig. 10] Fig. 10 is a diagram showing the pore size distribution curve for the porous material obtained in Example 2, obtained by a mercury intrusion method.

[Fig. 11] Fig. 11 is a diagram showing the relationship between the pore size and the cumulative pore volume of the porous material obtained in Example 2, obtained by a mercury intrusion method.

[Fig. 12] Fig. 12 is a diagram showing the pore size distribution curve for the porous material obtained in Comparative Example 1, obtained by a mercury intrusion method.

[Fig. 13] Fig. 13 is a diagram showing the relationship between the pore size and the cumulative pore volume of the porous material obtained in Comparative Example 1, obtained by a mercury intrusion method.

Fig. 4

Intensity/cps

Example 1

Comparative Example 1

Figs. 5, 6, 7

Adsorption $Dv(d)/cc/nm/g$

Pore size/nm

Figs. 8, 10, 12

Pore size/ μm

Figs. 9, 11, 13

Cumulative pore volume/cc/g

Pore size/ μm